

*На правах рукописи*

ГРЯЗНОВА ТАТЬЯНА ПАВЛОВНА

**ДИАГНОСТИРОВАНИЕ СПИНОВОГО СОСТОЯНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ  
МЕТАЛЛОВ В КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ МЕТОДАМИ  
ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ**

01.04.05 – Оптика

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

КАЗАНЬ – 2010

Работа выполнена в лаборатории оптической спектроскопии Учреждения Российской академии наук Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН

Научный руководитель	доктор химических наук Кацюба Сергей Александрович
Официальные оппоненты:	доктор физико-математических наук, профессор Фишман Александр Израилович
	кандидат физико-математических наук, доцент Юрьева Эльмира Ибрагимовна
Ведущая организация	Учреждение Российской академии наук Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Казанского научного центра РАН

Защита диссертации состоится 16 декабря 2010 г. в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.081.07 при Казанском (Приволжском) федеральном университете по адресу 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Казанского (Приволжского) федерального университета.

Автореферат разослан « 11 » ноября 2010 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук

Камалова Д.И.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Колебательная спектроскопия широко применяется для установления состава комплексов переходных металлов и самого факта комплексообразования, что основано на известных корреляциях между структурой и спектрами соединений. Вариация спинового состояния металла при неизменном лигандном окружении также может оказывать влияние на ИК и КР-спектры металлокомплексов, и выявление соответствующих корреляций важно не только для фундаментальной науки, но и для современного материаловедения, в частности, для анализа таких перспективных объектов высоких технологий как молекулярные магнетики, а также металлокомплексы с регулируемым спиновым переходом. Молекулярные магнетики находят применение в разных областях: магнитная защита от низкочастотных полей, научное приборостроение, криогенная техника, информационные технологии, медицина, энергетика. Комплексы с контролируемым спиновым переходом также являются перспективными материалами, например, для создания элементов хранения информации. Развитие методов исследования таких соединений является *актуальной задачей*.

Традиционно для исследования магнитного поведения металлокомплексов применяется несколько физических методов, каждый из которых имеет определенные ограничения. Например, применение спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) к изучению систем со значительным расщеплением спиновых подуровней требует приложения очень сильных полей, что далеко не всегда возможно в условиях рутинного эксперимента. Измерение магнитной восприимчивости дает лишь общую макроскопическую картину явления и в случае плавного изменения эффективного магнитного момента не позволяет установить, является ли такое изменение результатом постепенного изменения спина одной формы соединения, либо изменения процентного соотношения двух форм, обладающих разным спином. Прямую информацию о спиновом состоянии электронов металлоцентра может дать мессбауэровская спектроскопия, возможности которой, однако, в основном ограничены комплексами железа. Диагностика спинового состояния на основе анализа силы связывания между металлом и лигандом по данным длинноволновой ИК-спектроскопии затруднена низким соотношением сигнал-шум, характерным для спектроскопии в дальней ИК-области, трудностями отнесения полос поглощения валентных колебаний металл-лиганд и их перекрыванием с полосами лигандов.

Более универсальным подходом могло бы стать исследование спинового состояния металла по всей совокупности полос колебаний лигандов в области  $\sim 400 - 1600 \text{ см}^{-1}$ . Однако полная интерпретация спектров в этой области является нетривиальной задачей, для которой необходимо привлечение квантово-химических методов. В связи с этим *актуальным* является критический анализ возможностей

квантовой химии адекватно предсказывать колебательные спектры при различных спиновых состояниях металлов.

Несмотря на имеющиеся в литературе работы, в которых исследуются отдельные чувствительные к спине металла полосы колебаний лигандов, общая задача о влиянии спина металла на колебательные спектры в средней области не решена, в то время как колебательная спектроскопия в сочетании с расчетными методами квантовой химии могла бы стать еще одним мощным инструментом диагностирования и исследования спинового состояния соединений переходных металлов.

**Цель работы.** Диссертация посвящена разработке подхода к диагностированию спинового состояния металлов в металлокомплексах на основе комбинированного применения инфракрасной спектроскопии и квантовой химии, а также анализу природы взаимосвязи ИК-спектров комплексных соединений с их спиновым состоянием в рамках предлагаемого подхода.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи:**

1. Проанализировать применимость методов квантовой химии для описания колебательных спектров металлосодержащих молекул в основном и возбужденном спиновых состояниях.
2. Выявить колебания лигандов, чувствительные к спиновому состоянию металла.
3. Установить причины изменений интенсивностей и частот ИК-полос поглощения лигандов в спектрах металлокомплексов при изменении спина металла.

**Научная новизна.** Впервые выполнен критический анализ возможностей методов теории функционала плотности для предсказания колебательных спектров металлосодержащих соединений как в основном, так и в возбужденном спиновом состояниях. Показано, что расчеты с использованием функционала B3LYP адекватно предсказывают колебательные спектры для различных спиновых состояний  $\pi$ - и  $\sigma$ -комплексов переходных металлов с ароматическими лигандами при условии отсутствия в молекулах алкильных групп. Выявлены полосы лигандов, чувствительные к спиновому состоянию металла, и впервые показано, что характер этой чувствительности не зависит от природы металла и определяется изменением силового поля лиганда, происходящим при изменении спинового состояния металлокомплекса. Впервые проведено исследование спинового перехода в комплексах  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{A}_2$ ,  $\text{pz}$  = пиразолил,  $\text{A} = \text{Cl}^-$ ,  $\Gamma^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $1/2 \text{SiF}_6^{2-}$ ,  $1/4 \text{TCAS}^{4-}$  ( $\text{TCAS}$  = парасульфوناتотиакаликс[4]арен) методами колебательной спектроскопии. Выявлены ИК-спектральные признаки включения комплексов  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]$  в полость парасульфوناتотиакаликс[4]арена.

**Научно-практическая значимость.** Предложен метод диагностики спинового состояния металла по полосам поглощения лигандов, проявляющихся в спектральном

интервале  $400 - 1600 \text{ см}^{-1}$ . Показано, что квантово-химические расчеты позволяют выявлять спектральные признаки спинового состояния металла. Выявленные спектральные маркеры различных спиновых состояний металлокомплексов могут применяться в спектроаналитических исследованиях для диагностирования спинового состояния в родственных системах. Результаты проведенного исследования могут быть полезны при создании и исследовании молекулярных магнетиков, а также металлокомплексов с контролируемым спиновым переходом.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Изменение спинового состояния металла в комплексах с ароматическими лигандами приводит к изменению частот и интенсивностей инфракрасных полос колебаний лигандов в спектрах комплексов, проявляющихся в спектральном интервале  $\sim 400-1600 \text{ см}^{-1}$ , что позволяет диагностировать спиновое состояние металла по ИК-полосам координированных к нему лигандов.

2. Основной причиной спектральных изменений является зависимость электронной структуры комплексов от спинового состояния металла, которая проявляется в изменениях силовых постоянных и зарядового распределения в молекулах комплексов при переходах металлов из одного спинового состояния в другое.

3. Методы теории функционала плотности в сочетании с масштабированием силовых постоянных позволяют адекватно предсказывать зависимость частот и интенсивностей ИК-полос в спектрах комплексов Fe(II), Ni(II), Co(II) с ароматическими лигандами от спинового состояния металла даже при использовании небольших базисных наборов.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 5 статей в международных журналах, рекомендованных ВАК, 1 статья в сборнике статей по материалам конференции и тезисы 10 докладов на конференциях различного уровня (региональных, всероссийских, международных).

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на Научно-образовательной конференции студентов Казанского государственного университета (Казань, 2007), XV Международной конференции по химии соединений фосфора (Санкт-Петербург, 2008), 6-ой Всероссийской конференции "Молекулярное моделирование" (Москва, 2009), XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии и Молодежной конференции-школе «Физико-химические методы в химии координационных соединений» (Санкт-Петербург, 2009), VI Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров (Казань, 2009), 1-й Всероссийской научной конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» (Новосибирск, 2009), V Международном симпозиуме по дизайну и синтезу супрамолекулярных соединений (Казань, 2009), 12-й конференции им. Фока по квантовой и вычислительной химии (Казань, 2009), IX Научной конференции молодых ученых,

аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета "Материалы и технологии XXI века" (Казань, 2009), XXIV Съезде по спектроскопии (Москва, Троицк, 2010), международной конференции "Quantum Chemistry beyond the Arctic Circle" – "Promoting Female Excellence in Theoretical and Computational Chemistry" (Sommarøy – Tromsø, 2010).

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа изложена на 137 страницах машинописного текста, содержит 51 рисунок и 21 таблицу, содержит введение, 6 глав, основные результаты и выводы и список цитируемой литературы, насчитывающий 163 ссылки на работы отечественных и зарубежных авторов.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В ПЕРВОЙ ГЛАВЕ приводится краткий обзор работ, посвященных изучению зависимости колебательных спектров металлокомплексов от спинового состояния металла. В первой части рассмотрены экспериментальные работы, в которых наблюдались корреляции между спиновым состоянием металла и ИК-спектрами металлокомплексов. Показано, что диагностирование спинового состояния металла по низкочастотным ИК-полосам колебаний металл-лиганд осложнено их перекрыванием с полосами лигандов и трудностями их отнесения. Использование в качестве спектральных маркеров изолированных полос колебаний таких групп как  $\text{CH}$ ,  $\text{CN}$  или  $\text{N}_3$  в составе лиганда, ограничен системами, в которых имеются группировки подобного рода. Более универсальным подходом могло бы стать исследование спинового состояния металла по всем полосам колебаний лигандов в средней ИК области. Поскольку для интерпретации колебательных спектров в этой области требуется привлечение расчетных методов квантовой химии, во второй части главы приведен обзор квантово-химических методов исследования комплексов переходных металлов, а также теоретические основы расчета колебательных спектров. Завершается глава обзором работ, в которых квантово-химические расчеты использовались для интерпретации спектров металлокомплексов при различных спиновых состояниях металла. Показано, что задача установления взаимосвязи спинового состояния с колебательными спектрами комплексов в литературе не решена.

Во ВТОРОЙ ГЛАВЕ описаны экспериментальные и расчетные методики, применяемые в рамках диссертационной работы.

ТРЕТЬЯ ГЛАВА посвящена апробации используемого в диссертационной работе метода расчета (функционал B3LYP в сочетании с базисным набором 6-31G\* для атомов лигандов и LanL2DZ для атомов металлов) на молекулах **1-3** (рис. 1), в которых электронная оболочка атома переходного металла (вольфрама) заполнена, что предопределяет ее нулевой спиновый момент. Одновременно в данной главе решается задача определения строения впервые синтезированного гермилена **2**.

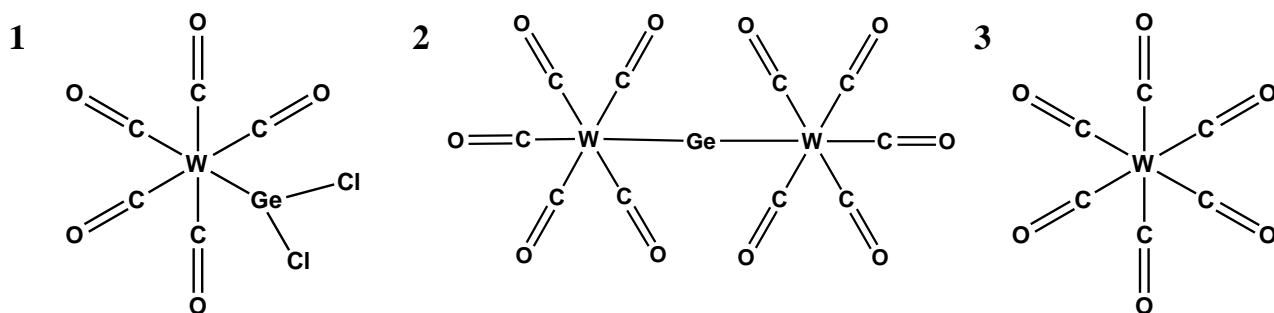


Рисунок 1. Комплексы  $\text{W(CO)}_5\text{GeCl}_2$  (1),  $[\text{W(CO)}_5]_2\text{Ge}$  (2),  $\text{W(CO)}_6$  (3)

Сравнение расчетов для молекул **1-3** с экспериментом показывает, что используемый метод позволяет корректно предсказывать колебательные спектры металлокомплексов с закрытой электронной оболочкой. В частности, прогнозируемая расчетом интенсивная полоса антисимметричных валентных колебаний связей W-Ge ( $\nu_{\text{as}}\text{GeWGe}$ , симметрии  $A_{2u}$ ,  $297\text{ см}^{-1}$ ) молекулы **3** действительно зарегистрирована в дальнем ИК-спектре на частоте  $293\text{ см}^{-1}$ , что можно рассматривать как доказательство предполагаемой структуры соединения.

В ЧЕТВЕРТОЙ ГЛАВЕ проводится квантово-химический анализ спектров и структур комплексов Fe(II), Ni(II) и Co(II), в которых d-орбитали металла заняты не полностью. Для всестороннего тестирования способности предлагаемого нами подхода прогнозировать спиновое состояние металла в качестве объектов были избраны  $\pi$ - и  $\sigma$ -комплексы с разнообразными ароматическими лигандами (циклопентадиенид- и пентафосфолил-анионы, бипиридин и мезитил). Рассматривалось как высоко-, так и низкоспиновое основное состояние металла в изучаемых комплексах.

Первый раздел главы посвящен исследованию  $\pi$ -комплексов – ферроценов, а также их пентафосфолильных аналогов (рис. 2).

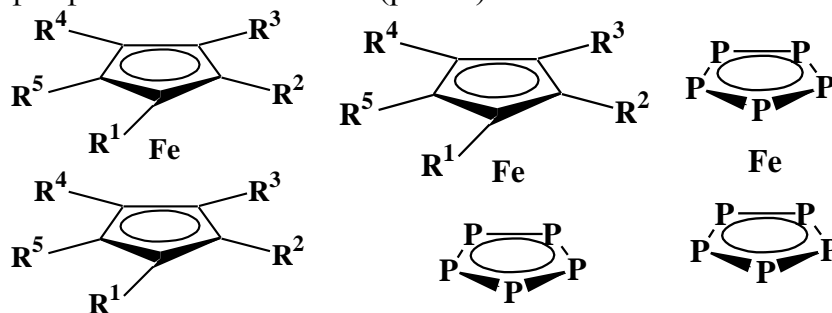


Рисунок 2. Структуры ферроценов и их пентафосфолильных аналогов.  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 = \text{H}, \text{CH}_3$ .

Согласно расчетам как ферроцены, так и пентафосфаферроцены в основном состоянии диамагнитны. Энергетическая щель между высоко- и низкоспиновым состояниями превышает  $40\text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ , введение метильных заместителей несколько понижает ее, а замена углеродного кольца на фосфорное – повышает. Переход от низко- к высокоспиновому состоянию приводит к заметному увеличению расстояний Fe-Cp (Cp = циклопентадиенил), сдвигу колец лигандов по отношению друг к другу и к переходу ферроцена из заслоненной конформации в скрещенную. Расчеты также

предсказывают заметные изменения ИК-спектров ферроцена при переходе из низко- в высокоспиновое состояние: полоса неплоских колебаний  $\text{CH}$  ( $\gamma\text{CH}$ ) усиливается и сдвигается от 778 до 825  $\text{cm}^{-1}$ , а полоса пульсационных колебаний цикlopентадиенильного кольца ( $\nu\text{CC}$ ) существенно ослабляется и сдвигается от 1141 к 1120  $\text{cm}^{-1}$ . При этом рассчитанный спектр низкоспинового ферроцена согласуется гораздо лучше с экспериментальной ИК-спектрограммой, чем спектр, предсказанный для высокоспинового ферроцена, в полном согласии с литературными данными об основном спиновом состоянии ферроцена (рис. 3).

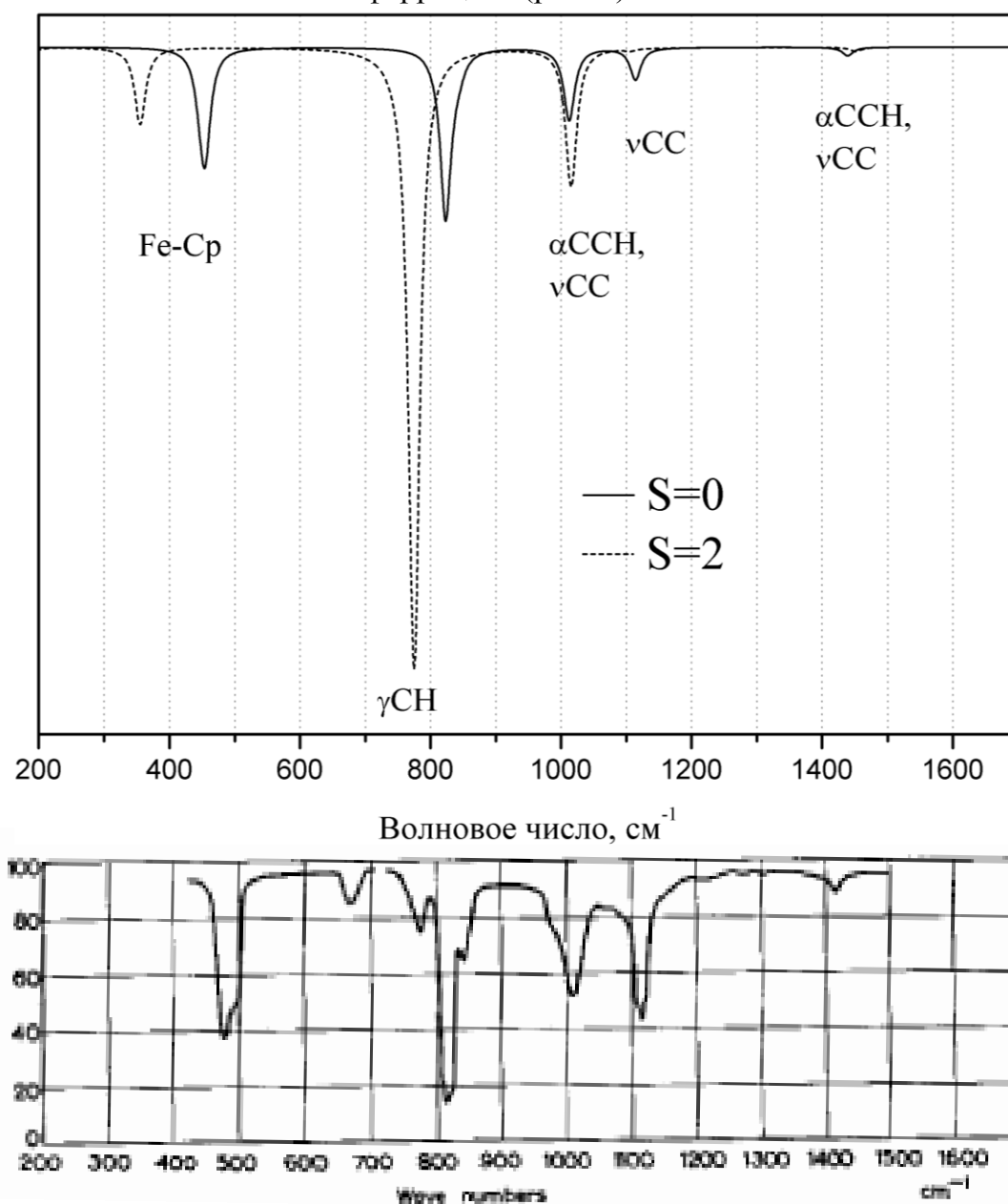


Рисунок 3. Сравнение рассчитанного ИК-спектра ферроцена со спинами  $S=0$  и  $S=2$  (наверху) с экспериментальным спектром (внизу).

Во втором разделе четвертой главы исследуются комплексы с  $\sigma$ -координацией металла к лиганду. В качестве тестовых систем выбраны комплексы, имеющие один и тот же лигандный состав, но разное спиновое состояние при нормальных условиях:



$[\text{Ni}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , (рис. 4), где bpy=бипиридин. Согласно экспериментальным данным по измерению магнитной восприимчивости перхлоратов данных комплексов соединение **5** диамагнитно, Ni в комплексе **6** имеет спин 1, а спин Co в **7** равен 3/2.

При исследовании ИК-спектров комплексов **5-7** выявлена зависимость теоретических колебательных спектров этих соединений от их спинового состояния (рис. 4). Независимо от природы металла чувствительными к спинового состоянию являются колебания бипиридиновых лигандов  $\nu\text{CC}, \text{CN}$  ( $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$ ),  $\delta\text{CH}$  ( $\sim 1450 \text{ см}^{-1}$ ), а также плоские деформационные колебания  $\delta\text{CNC}, \text{CCC}$  ( $\sim 1020 \text{ см}^{-1}$ ). Различия теоретических спектров высоко- и низкоспиновых форм носят систематический характер и позволяют при сравнении расчетов с экспериментальными спектрами правильно диагностировать высокоспиновое состояние Ni и Co и низкоспиновое состояние Fe в комплексах **5-7**.

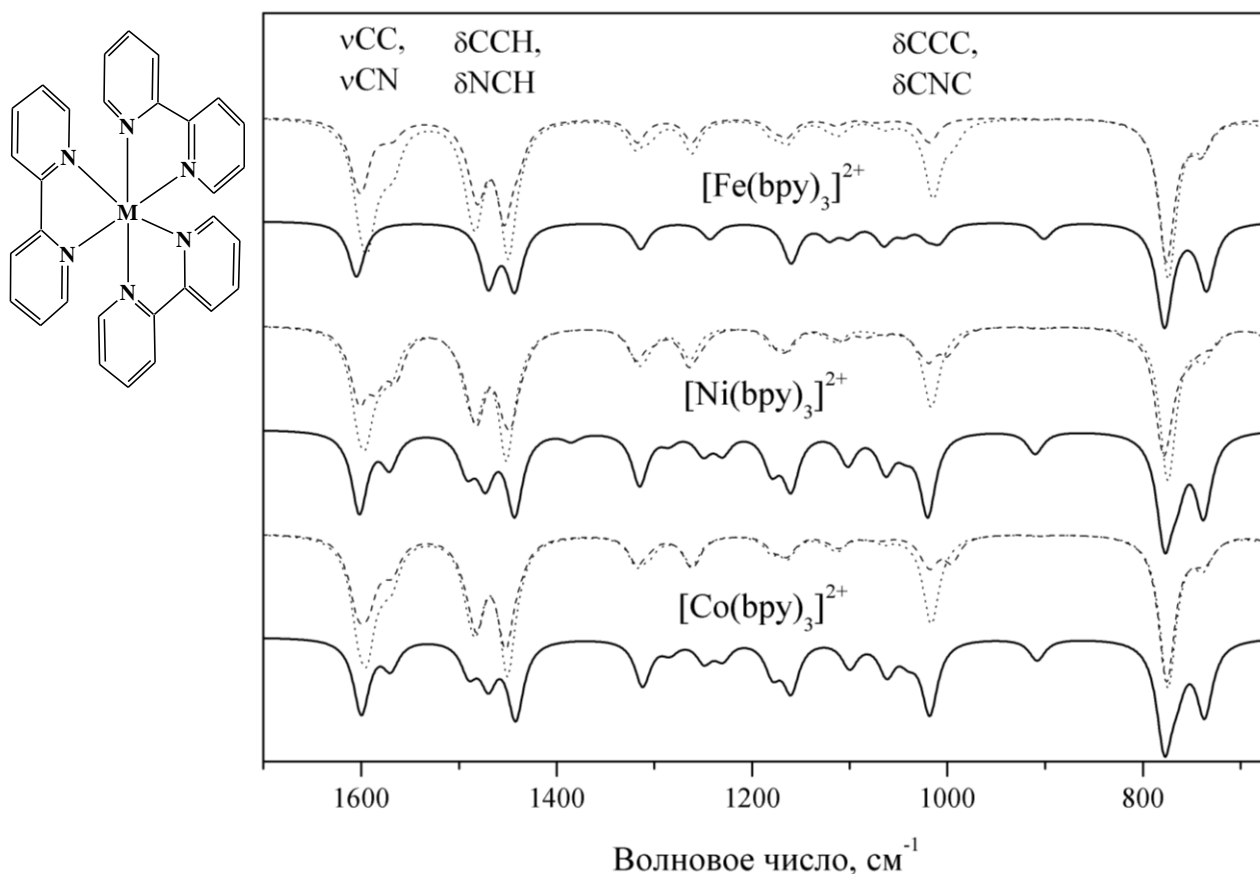


Рисунок 4. Слева: структура комплексов трисбипиридинов, M = Ni(II) – **5**, Fe(II) – **6**, Co(II) – **7**. Справа: сравнение рассчитанных ИК-спектров комплексов **5-7** при низкоспиновом (-----) и высокоспиновом (·····) состояниях металлов с экспериментальными спектрограммами (—).

Следующим шагом стал анализ колебательных спектров комплексов одного металла (Ni), различающихся лигандным составом:  $\text{Ni}(\text{bpy})\text{MesBr}_2$  (**8**) и  $\text{Ni}(\text{bpy})\text{Br}_2$  (**9**), рис. 5 и 6 соответственно, где bpy=бипиридин, Mes=мезитил. согласно измерениям магнитной восприимчивости комплекс **9** является парамагнитным, а комплекс **8** на

основании косвенных данных (плоскоквадратная геометрия, красный цвет комплекса и неуширенный ЯМР-спектр) диамагнитен.

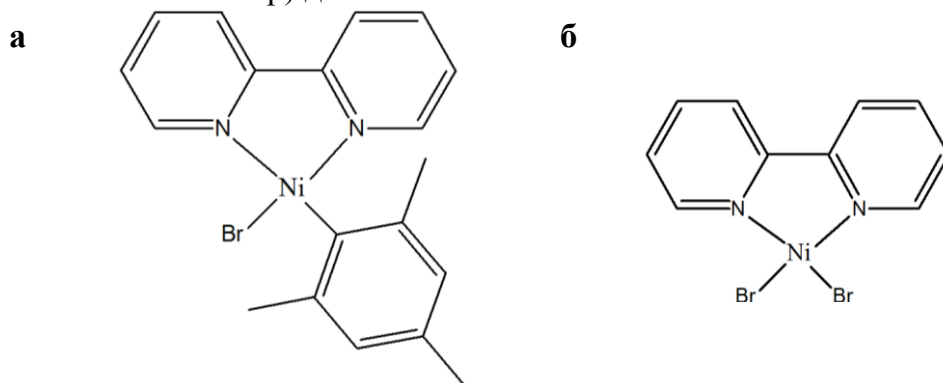


Рисунок 5. Структурные формулы комплексов **8** (а) и **9** (б).

В то время как структура комплекса **8** известна из данных рентгено-структурного анализа, геометрия комплекса **9** не определена. Нами были предложены три варианта структуры (рис. 6) для этого комплекса, соответствующие разным спиновым состояниям Ni.

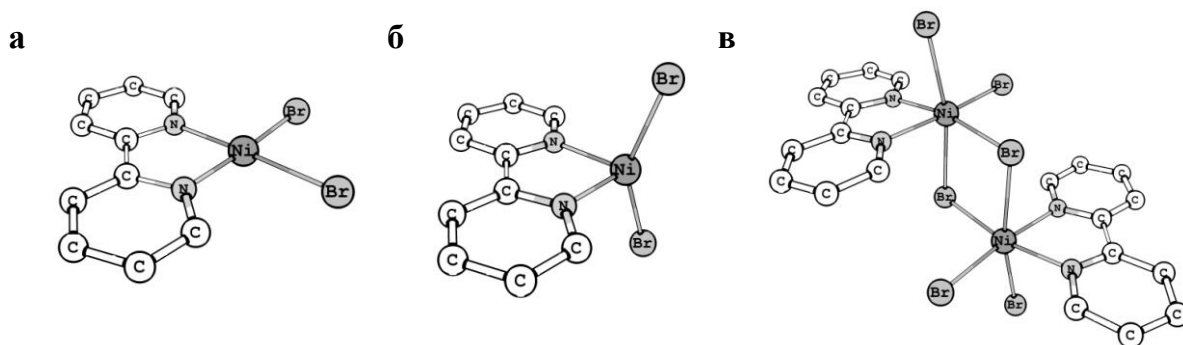


Рисунок 6. Модельные структуры комплекса **9** и соответствующие им спины Ni(II): а) «плоский квадрат»,  $s=0$ ; б) «тетраэдр»,  $s=1$ , в) «октаэдр»,  $s=1$ .

Расчет предсказывает для обоих комплексов значительные различия ИК-спектров для высоко- и низкоспиновых состояний Ni. Однако из-за некорректного прогнозирования интенсивности полос колебаний метильных групп комплекса **8** сравнение экспериментального спектра с рассчитанными не позволяет сделать выводов о спиновом состоянии Ni в этом соединении. Очевидно, расчет лигандов, включающих алкильные группы, требует использования значительно больших базисов для воспроизведения интенсивностей ИК-поглощения таких систем.

Предсказанные расчетом колебательные спектры комплекса **9** согласуются с экспериментом значительно лучше (рис. 7). Как и в случае с триспиридильными комплексами **5-7**, высокоспиновое состояние характеризуется ростом интенсивности полосы  $\nu_{CC,CN} \sim 1600 \text{ см}^{-1}$  по сравнению с полосами  $\delta_{CH} \sim 1450$  и  $1480 \text{ см}^{-1}$ . Экспериментальное распределение интенсивностей в указанной области хорошо согласуется с ИК-спектром, рассчитанным для тетраэдрической модели **9б**, что позволяет предположить тетраэдрическую форму координационного полиэдра комплекса **9** и спин Ni  $s=1$ . Последний вывод о высокоспиновом состоянии Ni

согласуется с литературными данными по измерению магнитной восприимчивости данного комплекса.

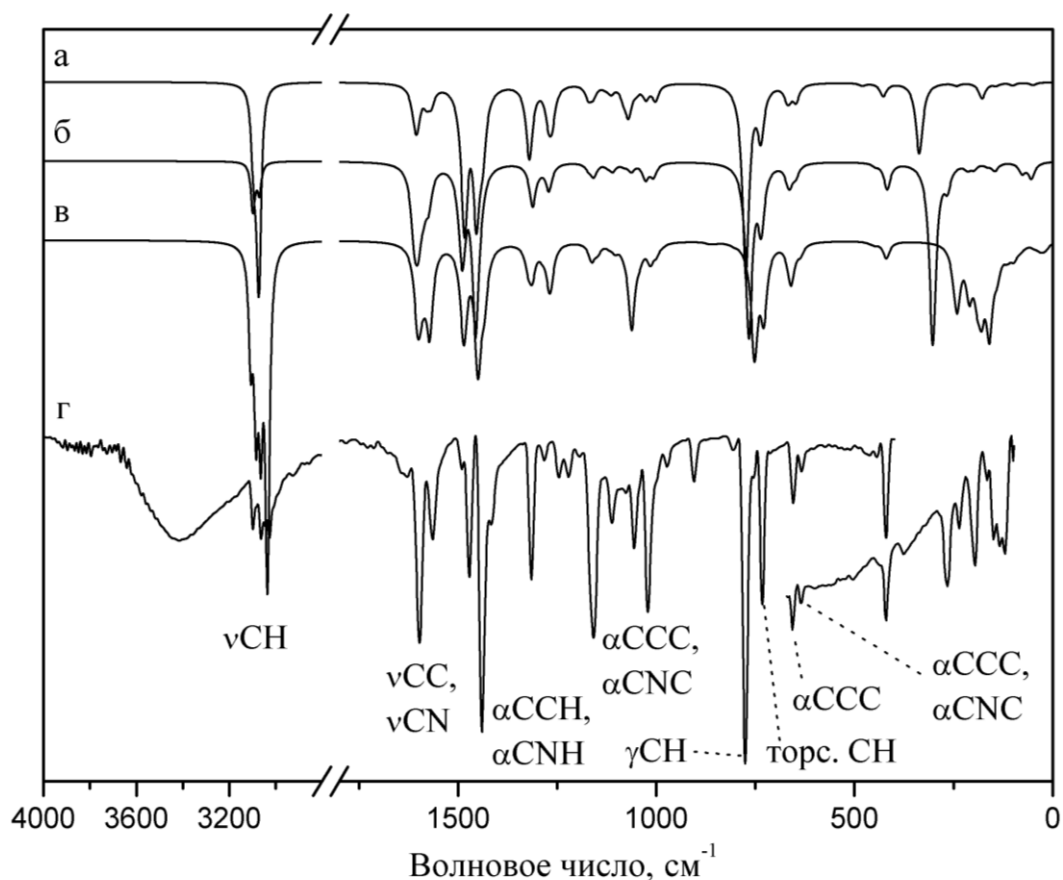


Рисунок 7. Сравнение экспериментального ИК-спектра комплекса **9** (γ) с рассчитанными для моделей **9a** (а), **9б** (б) и **9в** (в).

Таким образом, квантово-химические расчеты с использованием выбранной методики адекватно предсказывают инфракрасные спектры  $\pi$ - и  $\sigma$ -комплексов с ароматическими лигандами при условии отсутствия алкильных групп в составе последних и могут использоваться для диагностики как высоко-, так и низкоспинового основных состояний металла.

В ПЯТОЙ ГЛАВЕ проводится анализ возможности квантово-химического расчета корректно предсказывать спектры металлокомплексов не только для основного, но и для возбужденного спиновых состояний металлов. Нами были исследованы комплексы железа (II) с трис(пиразол-1-ил)метаном ( $\text{HC}(\text{pz})_3$ ) с общей формулой  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{A}_2$ ,  $\text{A} = \text{Cl}^-$ ,  $\Gamma$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\frac{1}{2} \text{SiF}_6^{2-}$ ,  $\frac{1}{4} \text{TCAS}^{4-}$  (**10**), где  $\text{TCAS}^{4-}$  - парасульфототиакаликс[4]арен (рис. 8), проявляющие спиновый переход с довольно длительным временем жизни высоко- и низкоспинового состояний Fe(II). ИК-спектры этих комплексов регистрировались в температурном интервале от  $-120$  до  $220^\circ\text{C}$ , внутри которого происходит спиновый переход. Поскольку изменения в спектрах начинают происходить при нагревании до  $\sim 70^\circ\text{C}$ , спектры, зарегистрированные при комнатной температуре, характеризуют низкоспиновое (НС) состояние. Спектры, зарегистрированные при  $220^\circ\text{C}$ , согласно результатам измерений

магнитной восприимчивости соответствуют высокоспиновому (ВС) состоянию железа с  $s=2$ .

Для всех комплексов переход НС-ВС вызывает значительные изменения в ИК-спектрах, особенно в диапазоне  $850\text{--}870\text{ см}^{-1}$ , где нагревание образцов вызывает значительный рост интенсивности полосы  $\sim 850\text{ см}^{-1}$ , а также красный сдвиг и уменьшение интенсивности полосы  $\sim 865\text{ см}^{-1}$ . Согласно расчету, эти полосы соответствуют неплоским колебаниям связей СН пиразолильных колец и деформациям фрагмента  $\text{HCN}_3$ . Полоса деформационных колебаний пиразолильного кольца  $\sim 1000\text{ см}^{-1}$  сдвигается к  $\sim 990\text{ см}^{-1}$  и значительно усиливается. Интенсивность полосы  $\nu_{\text{CC},\text{CN}} 1515\text{ см}^{-1}$  несколько растет относительно полос  $\sim 1450$  и  $\sim 1410\text{ см}^{-1}$ . Все вышеупомянутые тенденции хорошо воспроизводятся расчетами для изолированного катиона  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]^{2+}$  (рис. 8), из чего следует, что эти эффекты носят внутримолекулярный характер, и что возможное влияние анионов на спектральные характеристики перехода НС-ВС в средней ИК-области незначительно для рассматриваемых систем.

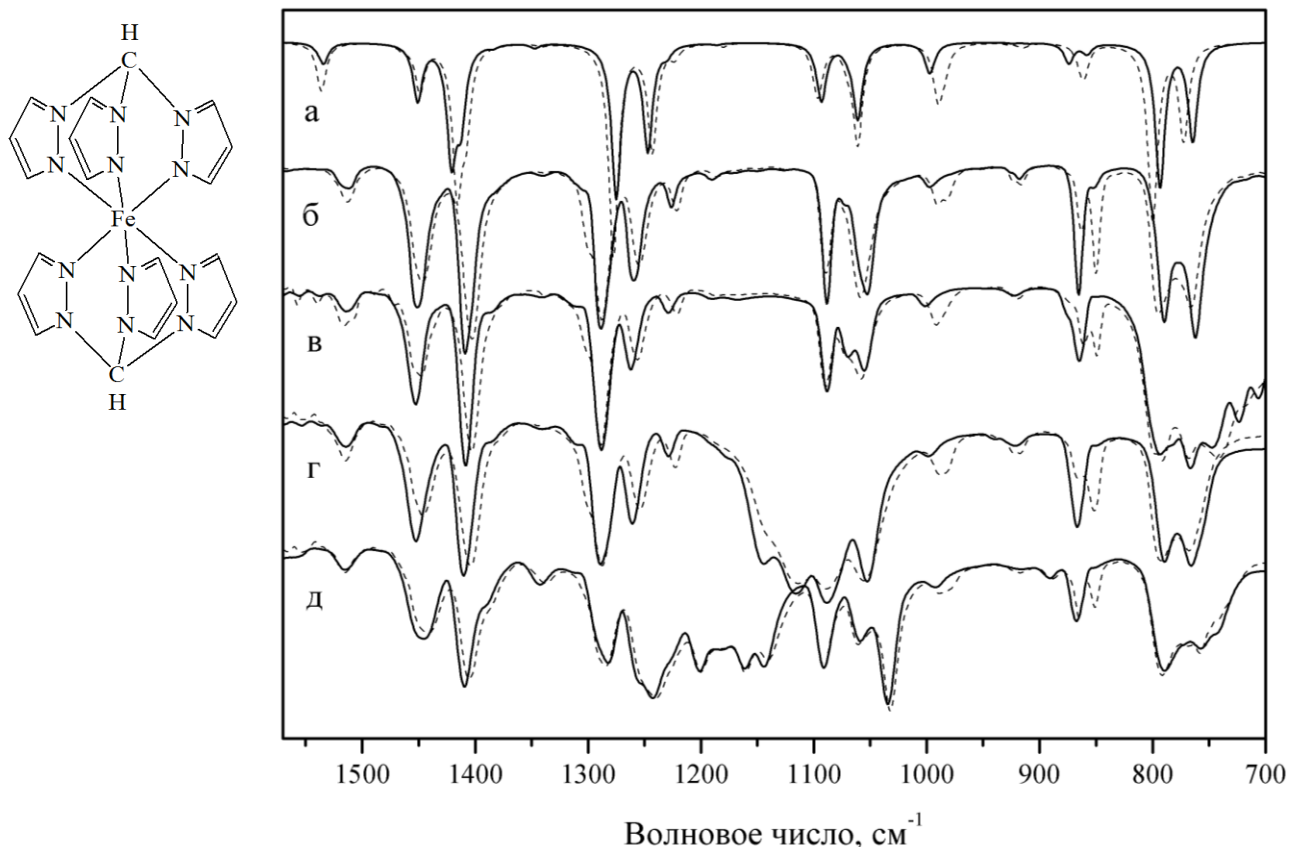


Рисунок 8. Комплексы со спиновым переходом. Слева: структура  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]^{2+}$ . Справа: Рассчитанные ИК-спектры  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]^{2+}$  (а), экспериментальные спектры:  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{I}_2$  (б);  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{SiF}_6$  (в);  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{ClO}_4]_2$  (г);  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{TCAS}]$  (д). В экспериментальных кривых сплошные линии соответствуют ИК-спектрам, зарегистрированным при температуре  $30^\circ\text{C}$ , пунктирные –  $160^\circ\text{C}$ , в рассчитанных сплошная линия соответствует ИК-спектру комплекса в низкоспиновом состоянии, пунктирная – в высокоспиновом.

Изменения ИК-спектров во время перехода НС-ВС могут быть обусловлены изменениями как пространственной, так и электронной структуры комплексов. Для оценки роли обоих факторов ИК-спектры НС- и ВС-состояний катиона  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]^{2+}$  были рассчитаны: (1) с силовыми постоянными, вычисленными квантово-химически для соответствующих состояний, но при фиксированной геометрии, соответствующей лишь НС состоянию; (2) с матрицами кинематических коэффициентов, вычисленными квантово-химически для соответствующих состояний, но при фиксированных силовых постоянных, соответствующих лишь НС состоянию. Расчеты типа (1) воспроизводят все наблюдаемые при изменении спинового состояния смещения ИК-полос, в то время как расчеты типа (2) не прогнозируют никаких заметных частотных сдвигов.

Поскольку интенсивности ИК-полос зависят как от форм соответствующих нормальных колебаний, так и от распределения зарядов в молекуле, нами анализировалась роль обоих факторов в наблюдаемых при изменениях спинового состояния перераспределениях интенсивностей ИК-спектров. Как оказалось, формы колебаний, проявляющихся в частотном интервале, представляющем аналитический интерес, слабо зависят от спинового состояния системы. В то же время квантово-химический расчет катиона  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]^{2+}$  показывает, что спиновый переход сопровождается переносом электронной плотности с атома железа на лиганды, причем главная часть перенесенной плотности сосредоточена на атомах N, координирующихся к железу. Вызванная переносом заряда сильная поляризация фрагментов  $\text{Fe}[\text{HC}(\text{pz})_3]$ , по-видимому, влияет на интенсивности некоторых полос, поскольку интенсивность ИК-поглощения пропорциональна квадрату производной дипольного момента по нормальной координате.

Таким образом, спектральные проявления спиновых переходов в средней ИК-области вызваны зависимостью электронной структуры исследуемых соединений от их спиновых состояний, выражающейся в отличиях соответствующих силовых постоянных и электрооптических параметров ВС и НС форм, в то время как изменения геометрии, сопровождающие переход НС-ВС, играют незначительную роль.

Согласно измерениям магнитной восприимчивости спиновый переход для комплекса **10** не завершается вплоть до температур разложения образцов ( $\sim 280^\circ\text{C}$ ), что объясняет менее выраженный характер спектральных изменений на рис. 8д по сравнению с другими комплексами (рис. 8б-г). Предположительно, изменение характера перехода вызвано включением катиона  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]^{2+}$  в макроциклическую полость аниона TCAS, что косвенно подтверждается данными ЯМР-спектроскопии для водных растворов комплекса **10**. Однако прямые данные для твердого соединения отсутствуют.

Исследованию самой возможности образования системы «гость-хозяин» и выявлению влияния включения на структуру и колебательные спектры комплексов посвящена ШЕСТАЯ ГЛАВА диссертации.

Способность применяемых методов расчета адекватно описывать явление включения молекулы-«гостя» в ароматическую полость макроциклической молекулы-«хозяина» тестировалась на примере системы, для которой имелись данные рентгеноструктурного анализа (рис. 9б).

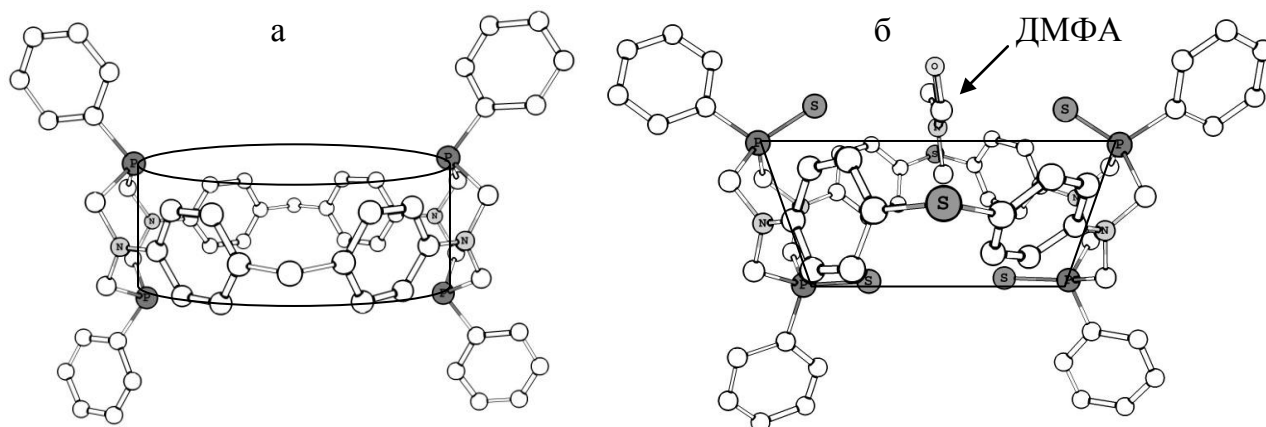


Рисунок 9. Макроциклы на основе 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана, данные рентгено-структурного анализа: а) цилиндрическая конформация макроцикла (**11**); б) коническая конформация макроцикла с включенной в полость молекулой растворителя (диметилформамид  $\text{Me}_2\text{NC(O)H}$ ) (**12**).

Молекула исследуемого циклофана имела коническую конформацию (рис. 9б) вместо типичной для подобных молекул цилиндрической (рис. 9а). Проведенные расчеты показали, что именно включение молекулы растворителя (ДМФА) в полость макроцикла вызывает переход от его цилиндрической конформации к конической форме, тогда как структура молекулы-«гостя» не меняется при взаимодействии с «хозяином». Энергия взаимодействий ( $\Delta E_{\text{вз}}$ ), удерживающих метильную группу ДМФА внутри полости циклофана (4,3 ккал/моль), существенно больше энергетических затрат на переход нативной цилиндрической конформации макроцикла в коническую (1,3 ккал/моль). Полученная оценка  $\Delta E_{\text{вз}}$  примерно соответствует утроенному значению типичной энергии C-H... $\pi$  взаимодействия между протонами метильной группы и  $\pi$ -системой ароматического кольца (~1,5 ккал/моль), рассчитанной в рамках строгих неэмпирических подходов.

Таким образом, используемый нами «экономичный» квантово-химический метод вполне адекватно описывает явление включения, что оправдывает его применение к более сложной системе  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]_2[\text{TCAS}]$  (**10**).

Проведенная нами оптимизация различных вариантов структуры ионной пары **10** показала, что молекула комплекса  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]$  действительно частично погружается в полость каликсарена TCAS. При этом, как и в случае системы **11**, структура молекулы «гостя» при включении не изменяется, конформация же молекулы каликсарена несколько изменяется. Следовательно, можно было бы

ожидать проявления эффектов включения именно на полосах ИК-поглощения TCAS в колебательных спектрах соединения **10**.

Действительно, в ИК-спектрах **10** были обнаружены изменения в полосах поглощения каликсарена по сравнению со спектрограммой соли  $\text{Na}_4\text{TCAS}$ : присутствующая в спектре соли полоса торсионных колебаний ОН-групп каликсарена  $1397\text{ см}^{-1}$  сдвигается в комплексе включения к  $1386\text{ см}^{-1}$ , а полоса валентных колебаний  $\text{SO}_3^-$  группы  $1046\text{ см}^{-1}$  смещается к  $1036\text{ см}^{-1}$ . Интерпретация этих изменений как эффектов включения подтверждается проведенным нами исследованием ИК-спектров соединения  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]_2(\text{TCAS})$ , которое, согласно данным рентгеноструктурного анализа, представляет собой комплекс включения. В спектрах этого комплекса найденные признаки также присутствуют (рис. 10). Дополнительным спектральным проявлением включения иона  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  в полость TCAS является смещение полосы  $1085\text{ см}^{-1}$  валентных колебаний связей C-SO<sub>3</sub> каликсарена к  $1091\text{ см}^{-1}$  (рисунок 10). При этом полосы, обусловленные колебаниями комплексов-«гостей» (т.е. ионов  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  и  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]^{2+}$ ), не испытывают влияния включения.

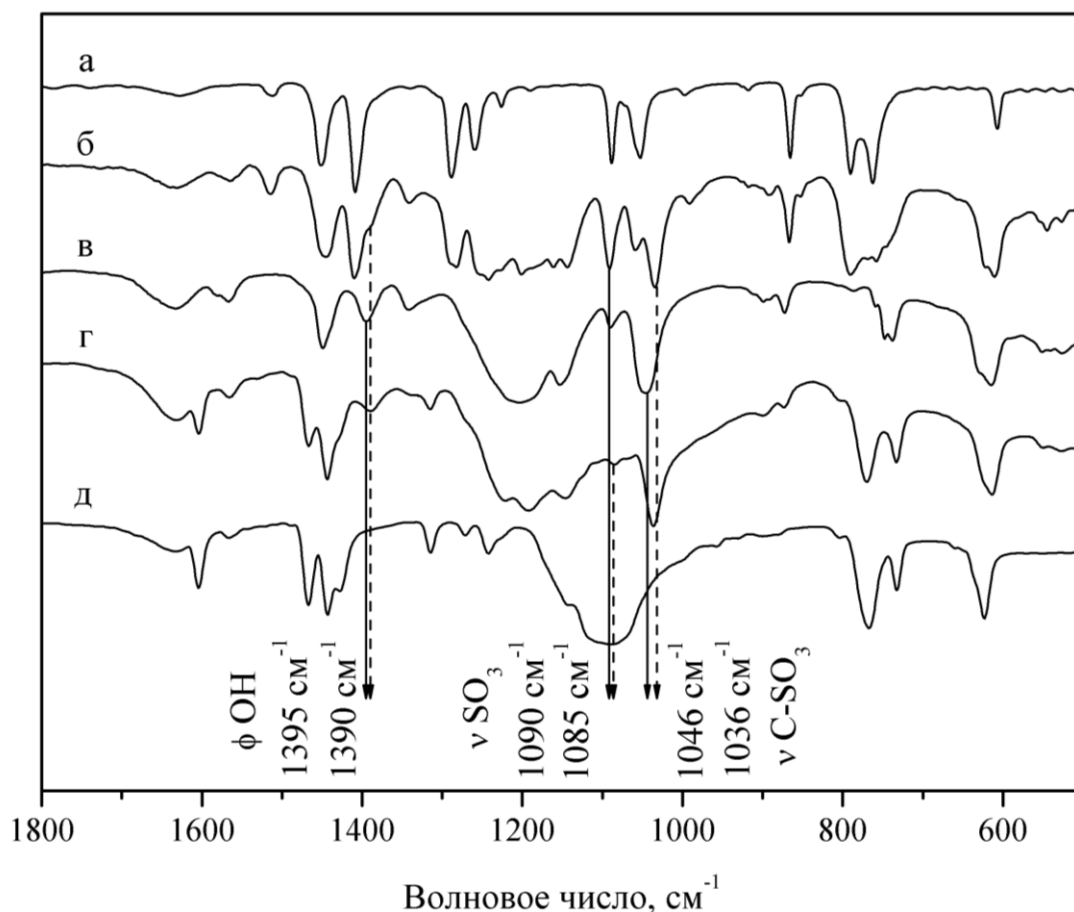


Рисунок 10. Экспериментально зарегистрированные ИК- спектры (а) комплекса  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{I}_2$ ; (б) комплекса включения  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]_2(\text{TCAS})$ ; (в) парасульфوناتотиакаликс[4]арена; (г) комплекса  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$ ; (д) комплекса включения  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]_2(\text{TCAS})$ .

Таким образом, и в этом случае учет противоиона при моделировании спектров

катионных металлокомплексов не обязателен. Т.е. расчет спектра изолированного катиона является достаточным для целей диагностики его спинового состояния.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Показано, что расчеты с использованием функционала B3LYP и базисного набора 6-31G\* для лигандов и LanL2DZ для атомов металлов в сочетании с масштабированием силовых постоянных позволяют корректно предсказывать колебательные спектры  $\pi$ - и  $\sigma$ -комплексов таких переходных металлов как Fe, Ni, Co с ароматическими лигандами для основного и возбужденного спиновых состояний металлов.

2. Показано, что влияние противоионов на спектры катионных комплексов Fe, Ni, Co несущественно, и изолированный катион представляет собой эффективную модель для предсказаний зависимости ИК-спектров полной системы «катион-анион(ы)» от спинового состояния металла.

3. Установлено, что спектры ароматических лигандов в средней ИК-области изменяются при переходе металла во всех изученных комплексах из низко- в высокоспиновое состояние. Эти изменения определяются природой лиганда и мало зависят от атома металла, с которым данный лиганд связан. Они вызваны изменением электронной структуры комплексов, происходящим при переходе металла из низко- в высокоспиновое состояние, в то время как сопутствующие изменения геометрии молекул оказывают незначительное влияние на спектры.

4. Показано, что ИК-полосы валентных колебаний пиридиновых, пиразолильных и цикlopentadiенильных колец лигандов, плоских деформационных колебаний связей CH, а также колебаний, вызывающих смещение лигандов относительно металла, чувствительны к спинового состоянию металлов. Предложены соответствующие магнитоспектральные корреляции, которые позволяют по ИК-спектрам поглощения диагностировать спинового состояние переходных металлов в металлокомплексах.

5. Впервые методами ИК-спектроскопии установлена структура гермилена  $[W(CO)_5]_2Ge$ .

6. Показано, что введение метильных заместителей в цикlopentadiенильные фрагменты ферроценов и пентафосаферроценов понижает энергетическую щель между высоко- и низкоспиновыми состояниями железа в этих соединениях, а замена цикlopentadiенильного кольца на фосфолильное увеличивает ее. Рост числа метильных заместителей в цикlopentadiенильном кольце приводит к постепенному вытеснению заслоненных конформаций молекул и переходу к скрещенным формам. При этом возрастает стабильность пентафосаферроценов по отношению к реакции диспропорционирования.

7. Установлено, что включение молекулы «гостя» в ароматическую полость таких макроциклических соединений как  $1^3,1^7,5^3,5^7$  - тетрафенил -  $1^3,1^7,5^3,5^7$  - тетратио - 3,7 - дитиа-1,5(1,5) - ди(1,5 – диаза - 3,7 - дифосфациклооктана) - 2,4,6,8(1,4) - тетрабензенциклооктафан и *пара*-сульфонатотиакаликс[4]арен приводит к изменению



конформации макроцикла и мало влияет на структуру «гостя». Показано, что ИК-полосы торсионных колебаний ОН-групп, валентных колебаний  $\text{SO}_3$ -групп, а также валентных колебаний связей  $\text{C-SO}_3$  пара-сульфонатотиакаликс[4]арена могут использоваться в качестве спектральных маркеров включения катионных комплексов железа (II) в полость тиакаликсарена.

#### ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Budnikova, Y.G. Germylene complexes of tungsten pentacarbonyls  $\text{W}(\text{CO})_5=\text{GeCl}_2$  and  $\text{W}(\text{CO})_5=\text{Ge}=\text{W}(\text{CO})_5$ : Electrochemical synthesis and quantum-chemical computations / Y.G. Budnikova, T.V. Gryaznova, O.G. Sinyashin, S.A. Katsyuba, T.P. Gryaznova, M.P. Egorov. // J. Organomet. Chem. – 2007. – V. 692. – P. 4067 – 4072.

2. Грязнова, Т.П. Исследование влияния координационного состояния атома фосфора и взаимодействий гость-хозяин на форму полости циклофанов на основе 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана / Т.П. Грязнова // Научно-образовательная конференция студентов Казанского Государственного университета 2007 года. Сборник статей. – 2007. – стр. 69 – 71.

3. Balueva, A.S.  $1^3,1^7,5^3,5^7$ -Tetraphenyl- $1^3,1^7,5^3,5^7$ -tetraathio-3,7-dithia-1,5(1,5)-di(1,5-diaza-3,7-diphosphacyclooctana)-2,4,6,8(1,4)-tetrabenzenacyclooctaphane with an unusual conical-like conformation / A.S. Balueva, D.V. Kulikov, R.M. Kuznetsov, A.T. Gubaidullin, L. Ricard, S.A. Katsyuba, T.P. Gryaznova, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin // J. Inc. Phen. Macrocycl. Chem. – 2008. – V. 60. – P. 321 – 328.

4. Griaznova T.P. Variable temperature IR spectroscopy and quantum chemistry as the tool for diagnostics of metal spin state / T.P. Griaznova, S.A. Katsyuba, O.G. Shakirova, L.G. Lavrenova // Chem. Phys. Lett. – 2010. – V. 495. – P. 50 – 54.

5. Gryaznova, T.P. DFT study of substitution effect on the geometry, IR spectra, spin state and energetic stability of the ferrocenes and their pentaphospholyl analogues / T.P. Gryaznova, S.A. Katsyuba, V.A. Milyukov, O.G. Sinyashin // J. Organomet. Chem. – 2010. – V. 695. – P. 2586 – 2595.

6. Shakirova, O.G. High-temperature spin-crossover in coordination compounds of iron(II) with tris(pyrazole-1-yl)methane] / O.G. Shakirova, L.G. Lavrenova, V.A. Daletsky, E.A. Shusharina, T.P.Griaznova, S.A.Katsyuba, V.V. Syakaev, V.V. Skripacheva, A.R. Mustafina, S.E. Soloveva // Inorg. Chim. Acta – 2010. – V. 363. – P. 4059 – 4064.

7. Грязнова, Т.П. Квантово-химическое исследование структуры и термодинамической устойчивости некоторых пентафосаферроценов / Т.П. Грязнова, С.А. Кацюба, В.А. Милуков // XV Международная конференция по химии соединений фосфора, посвященная 100-летию со дня рождения М.И. Кабачника. – Тезисы докладов. – Санкт-Петербург. – 2008. – С. 261.

8. Грязнова, Т.П. Влияние спинового состояния и типа координации металла на ИК и КР спектры некоторых комплексов Ni, Mn, Re и Fe / Т.П. Грязнова, М.Ю. Филатов, С.А. Кацюба // XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии и Молодежная конференция-школа «Физико-химические методы в химии координационных соединений». – Тезисы докладов. – Санкт-Петербург. – 2009. – С. 255.

9. Грязнова Т.П. Оценка спинового состояния и типа координации металла по колебательным спектрам комплексов Ni, Mn, Re и Fe/ Т.П. Грязнова, С.А. Кацюба, М.Ю. Филатов // VI Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров, 13 – 18 сентября, 2009, Казань. Тезисы докладов. – С. 70.

10. Зверева, Е.Е. Строение, колебательные спектры и магнитные свойства полиядерных комплексов Ni(II) и Cu(II) с P,N,O-содержащими лигандами / Е.Е. Зверева, Т.П. Грязнова, С.А. Кацюба, М.Ю. Филатов, Ю.С. Спиридонова, А.С. Балужева, А.А. Карасик, О.Г. Синяшин // VI всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров. – Тезисы докладов. – Казань. – 2009. – С. 101.

11. Зверева, Е.Е. Строение и магнитные свойства биядерных комплексов Ni и Cu с диазидифосфациклооктанами по данным колебательной спектроскопии, квантовой химии и измерений магнитной восприимчивости / Е.Е. Зверева, Т.П. Грязнова, М.Ю. Филатов, С.А. Кацюба, А.А. Карасик, Ю.С. Спиридонова, О.Г. Синяшин // 1-я Всероссийская научная конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов». – Тезисы докладов. – Новосибирск. – 2009. – С. 163.

12. Gryaznova, T.P. Influence of host-guest interactions on the form of cavity of 1,5-diaza-3,7-diphosphacyclooctane-based cyclophanes / T.P. Gryaznova, S.A. Katsyuba, A.S. Balueva, A.A. Karasik // Vth International symposium Design and Synthesis of Supramolecular Architectures. – Book of abstracts. –Kazan. – 2009. – P. 106.

13. Gryaznova, T.P. Quantum-chemical prediction of influence of metal spin and type of metal coordination on IR and Raman spectra of transition metal complexes / T.P. Gryaznova, S.A. Katsyuba, M.Yu. Filatov // 12-th V.A. Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry. – Book of abstracts. – Kazan. – 2009. – P. 78.

14. Грязнова, Т.П. Оценка влияния спинового состояния металла на ИК спектры комплексов Fe(II) с трис(пиразол-1-ил)метаном / Т.П. Грязнова, С.А. Кацюба, О.Г. Шакирова, Л.Г. Лавренова // IX Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета "Материалы и технологии XXI века". – Тезисы докладов. – Казань. – 2010. – С. 34.

15. Кацюба С.А. Диагностирование спинового состояния металла по колебательным спектрам их комплексов / С.А. Кацюба, Т.П. Грязнова // XXIV Съезд по спектроскопии. Молодежная школа по оптике и спектроскопии. – Тезисы докладов. Том 2. – Москва. Троицк. – 2010. – С. 426.

16. Gryaznova, T.P. Quantum-chemical prediction of influence of metal spin on vibrational spectra of transition metal complexes / T.P. Gryaznova, S.A. Katsyuba // International workshop “Quantum Chemistry beyond the Arctic Circle” – “Promoting Female Excellence in Theoretical and Computational Chemistry”. – Book of Abstracts. – Sommarøy – Tromsø. – 2010. – P. 48.